

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17805

(13) С1

(46) 2013.12.30

(51) МПК

C 03C 3/064 (2006.01)

(54)

ЛЕГКОПЛАВКОЕ БЕССВИНЦОВОЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20120297

(22) 2012.03.01

(43) 2013.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Бобкова Нинель Мироновна;
Ярошевич Ирина Николаевна; Тру-
сова Екатерина Евгеньевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) БОБКОВА Н.М. и др. Стекло и кера-
мика. - 2011. - № 11. - С. 3-6.

JP 2001-58849 A.

JP 2008-19148 A.

CA 2010098 A1, 1990.

EP 1361199 A1, 2003.

(57)

Легкоплавкое бессвинцовое стекло, содержащее B_2O_3 , Bi_2O_3 , SiO_2 и K_2O , отличающееся тем, что дополнительно содержит BaO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

B_2O_3	30-45
Bi_2O_3	15-30
SiO_2	3-7
K_2O	8-12
BaO	20-30.

Изобретение относится к составам легкоплавких стекол, предназначенных для получения тонкослойных покрытий на стеклянных подложках и обладающих светопреобразующими свойствами при введении в состав покрытия люминофора. Такие стекла должны иметь температуру растекания ниже температуры деформации стеклянной подложки и обладать соответствующими значениями термического расширения и показателя преломления, согласующимися со свойствами подложки и люминофора.

Предлагаемые в литературе и патентах составы легкоплавких стекол относятся в большинстве случаев к многосвинцовым или бороцинковым составам, не обеспечивающим необходимые свойства как по значению ТКЛР, так и показателя преломления.

Так, согласно [1], в качестве легкоплавкого стекла с температурой растекания ниже $580^\circ C$ предложен состав: B_2O_3 15,65-19,30; ZnO 0,2-1,0; Al_2O_3 0,05-4,13; Bi_2O_3 23,18-53,38; CdO 0,1-1,5; CuO 0,01-1,5; NiO 0,01-0,5; PbF_2 29,27-58,01. Недостатками этого стекла являются применение токсичного соединения PbF_2 , высокое значение ТКЛР (более $110 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), не согласующееся с ТКЛР применяемых стеклянных подложек, и сравнительно низкий показатель преломления.

Легкоплавкое стекло, согласно [2], также в качестве активных плавней содержит соединения свинца - PbO и PbF_2 . Его состав: B_2O_3 16,0-18,0; ZnO 21,0-23,0; CdO 15,0-18,0; PbF_2 14,0-15,0; PbO 13,0-16,0; SnO_2 10,0-12,0; Ga_2O_3 4,0-5,0. Этому стеклу также присущи

вышеперечисленные недостатки, но при этом оно еще дополнительно содержит значительное количество CdO - оксида 1-го класса опасности.

В качестве примера бессвинцового бороцинкового стекла можно привести состав согласно [3]: B₂O₃ 24,0-28,0; ZnO 0,5-2,0; SiO₂ 35,0-39,0; CaO 0,5-3,0; Na₂O 8,0-12,0; K₂O 4,5-10,0; Li₂O 1,5-4,0; P₂O₅ 1,0-5,0; Al₂O₃ 1,0-3,0; TiO₂ 10,0-14,0. Температура растекания 560-610 °С. Недостатком данного состава является значительное содержание TiO₂, способного восстанавливаться при повторной термообработке (в данном случае нанесении покрытия) до Ti₂O₃, интенсивно окрашивающего стекло, что не позволяет использовать его в качестве светопреобразующего покрытия.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является стекло, согласно [4], включающее B₂O₃, Bi₂O₃ и ZnO в качестве основных компонентов и дополнительно вводимых SiO₂, K₂O и Al₂O₃. Стекла содержат B₂O₃ 35-55; ZnO 10-30; Bi₂O₃ 15-35; SiO₂ + K₂O + Al₂O₃ в сумме 20 %. Температуры полного растекания их изменяются в пределах 620-670 °С. Экспериментальные значения ТКЛР - (72-86)·10⁻⁷ К⁻¹. Недостатками этих стекол являются пониженное значение ТКЛР, не согласующееся с ТКЛР стекол, применяемых в качестве подложки, и температура растекаемости выше 620 °С, что может приводить к деформации подложки при нанесении покрытия.

Задачей предлагаемого изобретения является получение бессвинцового легкоплавкого стекла, на основе которого можно получать тонкослойные светопреобразующие покрытия на стеклянных подложках из плоского листового стекла или сферических плоскостях электролампового стекла, с температурой растекания не выше 600 °С и показателем преломления 1,6 и выше.

Для решения поставленной задачи предлагается легкоплавкое бессвинцовое стекло, содержащее B₂O₃, Bi₂O₃, SiO₂ и K₂O, отличающееся тем, что дополнительно содержит BaO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

B ₂ O ₃	30-45
Bi ₂ O ₃	15-30
SiO ₂	3-7
K ₂ O	8-12
BaO	20-30.

Введение в состав стекла BaO обеспечивает снижение температуры растекаемости и повышение значения ТКЛР.

Количественное соотношение указанных компонентов в предлагаемом составе легкоплавкого бессвинцового стекла позволяет получить при дополнительном введении люминофора - иттриевого алюмината, допированного CeO₂, тонкослойное светопреобразующее покрытие на стеклянной подложке из листового или электролампового стекла при температуре нанесения 550-600 °С. Из источников литературы нам не известен состав бессвинцового легкоплавкого стекла с данным соотношением компонентов и предлагается впервые.

Конкретные составы стекол и прототипа [4] приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы стекол, мас. %

Компоненты	Составы опытных стекол			Прототип [4]
	1	2	3	
B ₂ O ₃	30,0	35,0	45,0	35,0-55,0
Bi ₂ O ₃	25,0	30,0	20,0	15,0-35,0
SiO ₂	3,0	5,0	7,0	$\left. \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} 20,0$
K ₂ O	12,0	10,0	8,0	
Al ₂ O ₃	-	-	-	
ZnO	-	-	-	10,0-30,0
BaO	30,0	20,0	20,0	-

ВУ 17805 С1 2013.12.30

В качестве сырьевых материалов для синтеза стекол применялись H_3BO_3 , BaCO_3 , KNO_3 , оксид висмута Bi_2O_3 и обогащенный кварцевый песок. Варка стекол осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи при температуре 900-1000 °С с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

Основные физико-технические свойства стекол приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства стекол

Свойства	Показатели свойств			Прототип [4]
	1	2	3	
Температура синтеза, °С	950	950	900	1000-1100
Температура начала размягчения, °С	480	460	440	450-550
Температура растекаемости, °С	560	500	590	620-670
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	92,8	93,7	91,3	72,0-86,0
Показатель преломления, n (расчетный)	1,64	1,7	1,61	1,606-1,670

Как следует из приведенных данных, заявляемые составы стекол по сравнению с прототипом имеют более низкую температуру растекаемости, что позволяет исключить деформацию стеклянных подложек при нанесении покрытия, и более высокие значения ТКЛР.

Для получения светопреобразующего покрытия на основе заявляемых составов стекол стеклянную фритту подвергают тонкому помолу совместно с дополнительно вводимым люминофором - порошкообразным кристаллическим иттриевым гранатом, допированным SeO_2 . Полученную смесь смешивают со связующим, наносят тонким слоем на стеклянную подложку и термообрабатывают при температурах, близких к температуре растекания.

Предлагаемое стекло может также служить в качестве припоя для спаивания элементов в микроэлектронике.

Данное изобретение может быть внедрено в производство высокоэкономичных источников света на основе светодиодов.

Источники информации:

1. Патент РФ 2016863, МПК С 03С 8/24, С 03С 3/23, 1994.
2. Патент РФ 2044710, МПК С 03С 8/24, 1995.
3. Патент РФ 2326826, МПК С 03С 3/074, 2008.
4. Бобкова Н.М., Трусова Е.Е. Разработка составов легкоплавких стекол на основе висмутоборатной системы // Стекло и керамика. - 2011. - № 11. - С. 3-7 (прототип).